

DEISE MARIA PEREIRA DE OLIVEIRA SANTOS

*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-VIDROS
BASEADOS NO SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{SiO}_2$*

**Julho de 2003
Florianópolis - SC**

DEISE MARIA PEREIRA DE OLIVEIRA SANTOS

*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-VIDROS
BASEADOS NO SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{SiO}_2$*

Trabalho de Conclusão de Curso Submetido ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como Requisito para a Obtenção do Grau de Bacharel em Química.

Orientador (a): Prof^{as}: Dr^a. Silvia Denofre de Campos

Julho de 2003
Florianópolis – SC

2

AGRADECIMENTOS

A professora Silvia por ter me dado a chance de trabalhar em um projeto estando grávida e por sua paciência com o meu pouco tempo .

A professora Tereza por assinar meu estágio .

Ao Cristian por ter “custurado” , criticado e arrumado este trabalho e também por ter aturado minha bagunça .

Ao professor Hugo Gallardo pelo interesse em ver este trabalho concluído e por ter me dado tempo para tal.

Aos professores :Ted Ray , Eduardo Pinheiro ,Norberto Gonçalves , Mauro Laranjeira e Marli Soldi pela a ajuda com as análises físico –químicas .

A Priscila por conseguir as análises de raio-X , DTA e MEV.

As conquistadoras de gatinhos : Vanessa , Renata , Cristiane e Gicachopinha

As minhas queridas amigas Carina , Adriana e Juliana por aguentar o meu gênio difícil todos estes anos .

Aos homens da minha vida Tales e Marcio, sem os quais não vivo.

A minha mãe Dona Ester e meu pai Seu Nelson pelo apoio e confiança.

Ao meu irmão André que não vai ler esta dedicatória, mais eu agradeço assim mesmo pelo seu senso crítico à ciência.

E enfim a Nossa Senhora por aguentar minhas lamúrias nas horas de “aperrenhe”.

SUMÁRIO

• Índice de figuras	4
• Índice de tabelas.....	5
• Siglas e abreviações	6
• Resumo.....	7
• Introdução.....	8
• Objetivo.....	14
• Parte experimental.....	15
• Resultados e discussão.....	17
• Conclusão	26
• Referências	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1: Infravermelhos em KBr das amostras A1, A 2 e A3.

Figura 4.2: Infravermelhos em nujol das amostras A1, A2 e A3 .

Figura 4.3 a, b e c: Difrátogramas das amostras A1, A2 e A3.

Figura 4.4 a, b e c: Análises térmicas diferenciais das amostras A1, A2 e A3.

Figura 4.5 a: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A1.

Figura 4.5 b: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A2.

Figura 4.5 c: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A3.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Biomateriais de origem sintética utilizados em implantes.

Tabela 1.2: Ocorrências dos tricálcio fosfatos em sistemas biológicos.

Tabela 3.1: Composição das amostras em massa (g) de reagentes.

Tabela 4.1: Porcentagem em mols dos óxidos.

Tabela 4.2: Atribuições no infravermelho.

Tabela 4.3: Parâmetros de DRX da amostra A1; comparação utilizando-se JCPDS para hidroxiapatita e silicato de sódio hidratado.

Tabela 4.4: Atribuições das Temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_f).

SIGLAS E ABREVIATÖES

a.C : antes de cristo

β.TCP : beta tricalcium phosphate

A : área

DRX : difração de raio –X

DTA : análise térmica diferencial

FTIR : infravermelho

SEM : microscopia de varredura eletrônica

EDS : micro sonda de energia dispersiva

Tg : temperatura de transição vítrea

Tc : temperatura de cristalização

Tf : temperatura de fusão

RESUMO

A preparação de bio-vidros de fosfato cálcico com razão Ca/P variando de 1,0; 1,5; 1,8 são descritas. Os bio-vidros foram fundidos em cadinho de platina a temperatura de fusão de 1160°C e no tempo total de banho de três horas.

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raio-X, Infravermelho e Microscopia de Varredura Eletrônica .

Os resultados mostraram que um aumento na concentração de Na₂O serviu para melhorar o processo de fusão, bem como ajudou na formação de fases cristalinas.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Biomateriais.

Um biomaterial do ponto de vista formal é definido como sendo uma substância ou combinação de duas ou mais substâncias, de natureza sintética ou natural, que podem ser utilizados por um período de tempo para melhorar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente, tecidos ou órgãos ⁽¹⁾.

De acordo com sua natureza química, um biomaterial pode ser classificado em duas grandes categorias: os naturais: que incluem o colágeno, a seda, a queratina e o pericárdio bovino, e os sintéticos: que incluem as cerâmicas, os polímeros sintéticos, metais e ligas metálicas e os materiais compósitos ⁽²⁾.

Exemplos de biomateriais de origem sintética utilizados em implantes estão apresentados na **Tabela 1.1** ⁽²⁾.

Historicamente, podemos considerar que os biomateriais são tão velhos quanto o homem e o registro histórico de sua primeira utilização se refere a materiais de sutura e datam de 4000 a.C. Há registros que os egípcios usaram placas metálicas para reparos em lesões cranianas e membros artificiais, também já eram conhecidos desde a época do império romano até a idade média ⁽³⁾.

Em geral, os biomateriais não devem ter uma resposta do tecido hospedeiro e, para tanto, devem se assemelhar quimicamente ao mesmo. Essa característica estimula a ocorrência da biocompatibilidade, ou seja, não induz a respostas teciduais ou imunológicas adversas. Além disso, há o fato da biofuncionalidade só poder se manifestar caso a biocompatibilidade seja adequada.

Ultimamente uma das áreas mais abordadas no estudo dos biomateriais são as que tratam do desenvolvimento de materiais para a substituição de tecido ósseo. Este fato é facilmente justificável pelo fato da dificuldade do uso de material autólogo (material retirado de próprio indivíduo), seja pela indisponibilidade nas quantidades exigidas, seja pela transmissão, de doenças infecto-contagiosas ⁽⁴⁾.

Tabela 1.1: Biomateriais de origem sintética utilizados em implantes.

MATERIAIS	VANTAGENS	DESvantagens	EXEMPLOS	APLICAÇÕES
Metais E Ligas	Altas resistências Mecânicas à tração, ao impacto ,fadiga e ao desgaste.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, alta densidade, diferença de propriedades mecânicas com relação a tecidos moles.	Pt, Pt-Ir ,Au , aços 316, 316 L ligas Co-Cr, Ti, eligasTi 6A 14V.	Eletrodos, Fios, placas Parafusos, cravos, Grampos, pinos Articulares e implantes dentários Superfícies articulares.
Polímeros	Resistência, facilidade de fabricação, baixa densidade, boa Biocompatibilidade.	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Polietileno, poliuretano, nylon, poliuretano, dracon polimetacrilato de metila.	Vasos, cartilagens, sutura, substituições de tecidos mole , placas de reparação óssea.
Cerâmicas	Boa compatibilidade, Resistência à corrosão, inércia Química, alta Resistência a Compressão.	Baixa resistência ao impacto, dificuldade de fabricação, baixa reprodutibilidade nas propriedades mecânicas, alta densidade.	Alumina, zircônia, tricálcio fosfato , hidroxiapatita.	Cabeças de fêmur, odontologia, reconstrução óssea, dentre outras.

As características mais importantes associadas a um material que deverá substituir um tecido ósseo são: a porosidade e a capacidade do material implantado de prover íons para o ambiente vizinho. Estas características são especialmente encontradas em um tipo especial de biomaterial: as biocerâmicas.

1.2- Biocerâmicas

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) foi a primeira cerâmica a ser usada como substituinte ósseo sua utilização remonta a 1894 ⁽⁵⁾ por DREESMAN. Este tipo de material não possui atrativos para sua utilização já que o mesmo é rapidamente absorvido pelo organismo e sua resistência mecânica é muito baixa. Em substituição ao gesso foi utilizado em 1920 ⁽⁵⁾ cerâmicas de tricálcio fosfato para regenerar um defeito ósseo e para a formação do novo tecido. Com o passar do tempo começaram a aparecer diferentes materiais cerâmicos de fosfato de cálcio.

Em 1974 foi usado o- tricálcico fosfato no tratamento de doenças periodontais ⁽⁶⁾ logo após este trabalho, houve em 1975 a publicação de NERY e COLS com tricálcio fosfato, introduzindo o conceito de porosidade como uma característica importante para estes materiais cerâmicos. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas pode favorecer o crescimento do tecido através do material o que aumenta a resistência in vivo ⁽⁴⁾. A grande biocompatibilidade e a similaridade química com o tecido ósseo levou a difusão das cerâmicas com base em sais de tricálcio fosfato na substituição óssea. Pode-se citar além do tricálcio fosfato os seguintes biomateriais com estas características: biovidros, a alumina e a hidroxiapatita ⁽⁵⁾.

Encontram-se descritos na **Tabela 1.2** algumas ocorrências dos tricálcio fosfatos usado em sistemas biológicos.

Tabela 1.2: Ocorrências dos fosfatos tricálcicos em sistemas biológicos.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Razão Ca / P	Ocorrências
Apatita	$\text{Ca}_{10}\text{Z}_2(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ $\text{Z}=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ $\text{Y}=\text{HPO}_4, \text{CO}_3$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$	Varia com Z e Y	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário, pedras, cálculo urinário, calcificação de tecidos moles
Octacálcico fosfato	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Cálculo dentário e urinário
Monohidrogeno Fosfato de cálcio Dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	Cálculo dentário, ossos decompostos
Tricálcico fosfato	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	Cálculos, pedras salivares, cáries, etc.
Pirofosfato de Cálcio dihidratado	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	Depósito de pseudogotas em fluídos

Quanto as suas características frente a interação com o tecido as biocerâmicas são separadas em quatro grupos :

GRUPO I: Se refere as cerâmicas que se fixam ao osso por meio de irregularidades do tecido (fixação morfológica); são cerâmicas densas não porosas exemplo deste tipo é alumina policristalina.

GRUPO II: Se refere a cerâmicas porosas e inertes, que se fixam ao osso mecanicamente (fixação biológica), e são exemplos alumina e metais recobertos com hidroxiapatita.

GRUPOS III: Se refere a cerâmicas densas com superfície ativa, que se fixam ao osso por meio de uma ligação química, e são exemplos os vidros bioativos.

GRUPOS IV: Se refere a cerâmicas densas ou porosas e reabsorvíveis que substituem o osso lentamente é exemplo o sulfato de cálcio.

Quanto as suas características pós implante as biocerâmicas podem ser classificadas em bioinerte, bioativa, porosa e reabsorvíveis:

-Bioinerte: A ligação entre o material e o tecido é fraca. Ex: óxidos de alumínio, pertencentes aos grupos I e II.

-Bioativa: Se unem ao tecido através de ligação química criando uma interface aderente. Ex: vidros bioativos e hidroxiapatita, pertencente ao grupo III.

-Porosa: O tecido cresce através de centros de crescimento (poros). Ex: óxidos de alumínio, hidroxiapatita ligada a metais, pertencente aos grupos II e IV.

-Reabsorvíveis: Estimulam o crescimento de tecido além de serem lentamente absorvidas pelo organismo. Ex: Sulfato de cálcio, β -TCP, pertencente ao grupo IV.

Nota-se que as duas classificações estão interligadas, sendo que um mesmo material pode pertencer a dois grupos, pois há características comuns a grupos diferentes. São também funções importantes relacionadas a sua biocompatibilidade: tamanho e forma das partículas ⁽⁶⁻⁷⁾, rugosidade de sua superfície ⁽⁵⁾ e solubilidade ⁽⁸⁻⁹⁾.

1.2.1- Biocerâmicas de Fosfato de Cálcio

As biocerâmicas com base em fosfatos de cálcio estão em destaque entre os biomateriais. Sistemas com tal qualidade possuem grandes aplicações na substituição de tecidos ósseos. Substâncias com estas características estão presentes no tecido mineral dos ossos dos vertebrados, em especial nos ossos humanos, constituindo 60-70% da fase mineral dos mesmos ⁽⁵⁾. Os compostos de fosfatos de cálcio são classificados de acordo com sua razão Ca/P esta razão é obtida levando em conta o número de mols dos íons cálcio e fósforo.

Estas razões variam em geral de 0,5 a 2,0 e tais materiais são sintetizados na sua maioria, sob condições alcalinas ou ácidas, por precipitação ⁽¹¹⁾.

A hidroxiapatita por ser a principal componente na fase mineral dos ossos é a mais estudada dentre as biocerâmicas de fosfato cálcico, a hidroxiapatita possui razão Ca/P igual a 1,67 ⁽⁹⁻¹²⁾. Seu uso clínico é bastante difundido, porém limitado devido a sua lenta biodegradação ⁽¹³⁾. Estudos realizados por longo período de tempo têm mostrado que a hidroxiapatita começa a ser reabsorvida gradualmente após 4 ou 5 anos de implante ⁽¹⁴⁾. A reabsorção é uma característica desejada em alguns tipos de implantes, nos quais o processo de degradação é concomitante com a reposição do osso em formação.

A reabsorção do material que apresenta esta degradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade e do pH local (a hidroxiapatita é relativamente pouco solúvel em sistemas aquosos, $K_{ps} = 147$, e bastante solúvel em ácidos halogenídricos ⁽¹²⁾ , pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos tais como a fagocitose e a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local. A velocidade de reabsorção pode aumentar com o aumento da área superficial ($A_{pó} > A_{sólido\ poroso} > A_{sólido\ denso}$), com o decréscimo da cristalinidade e, no caso da hidroxiapatita , pela substituição de CO_3^{2-} nos sítios de cálcio ⁽¹¹⁾.

As aplicações da hidroxiapatita estendem-se desde a ortopedia para correções (buco-maxilo-faciais), traumatismos raquimedulares e coluna cervical; tumores músculo-esquelético, entre outras aplicações ⁽¹⁴⁾ e na odontologias nos casos de doenças peridontais, implantes dentários, preenchimento de cavidades císticas ou mesmo aumentos de rebordo ósseo alveolar, além de outras aplicações ⁽¹²⁻¹³⁾.

2- OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo obter biovidros baseadas em sistema $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-SiO}_2$, de concentrações variadas, obtidas sob método de fusão clássica. Estudar especialmente, a interferência das razões Ca/P nos produtos finais, bem como, a influência do método de fusão na formação da hidroxiapatita. Proceder as caracterizações destes materiais através das medidas de Difração de Raio-X (DRX), Infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes: Os reagentes precursores utilizados na preparação dos Biocerâmicas foram carbonato de cálcio (Nuclear PA); carbonato de sódio (Nuclear PA); fosfato de amônio dibásico (Nuclear PA); sílica (Aldrich PA).

3.2- Preparação e Fusão dos Vidros: Foram estudadas três amostras de biovidros, onde suas composições encontram-se descritas na **Tabela 3.1**, massa de cada amostra foi de 10g. Os reagentes em forma de pó, foram misturados em almofariz de porcelana por cerca de 30 minutos no intuito de homogeneizar os mesmos antes do processo de fusão. As amostras foram colocadas em cadinho de platina e levadas a fusão num Forno EDG-1800. O programa de temperatura utilizado para a fusão das amostras foi de 1160 °C por 180 minutos.

Tabela 3.1: Composição das amostras em massa (g) de reagentes.

Reagentes	Amostras (g)		
CaCO ₃	1,50	1,00	1,50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1,10	1,32	1,32
Na ₂ CO ₃	3,65	4,13	3,73
SiO ₂	3,75	3,55	3,45

3.3- Espectroscopia no Infravermelho: Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600 com sistema de registro computadorizado. As amostras pulverizadas sem tratamento térmico (biovidro) foram diluídas em KBr (1% em massa da amostra / KBr) e em Nujol (1% em massa da amostra / Nujol), e os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.4- Microscopia Eletrônica de Varredura: Para obtenção das Micrografias e das Análises Químicas, as amostras foram colocadas num suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando-se de um metalizador modelo SEM COATING E5000. Utilizou-se de um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Philips XL-30 equipado com Microsonda de Energia Dispersiva (EDS), de fabricação EDAX, onde foram obtidos os mapeamentos químicos.

3.5- Difração de Raios-X (DRX): Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos mediante a aplicação de radiação $K\alpha$ do cobre (1540,6 eV). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 50° , em um difratômetro Shunadzu XD 3A .

3.6- Análise Térmica (DTA): Os termogramas das amostras em pó foram obtidos num analisador térmico STA 409 Cell, fabricado pela NETZSCH TERMISCHE ANALYS sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{minutos}$, entre 25°C e 1100°C em atmosfera de ar seco.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Preparação das Amostras

As amostras fundidas apresentaram-se com elevada viscosidade, o que dificultou o escoamento das mesmas para o molde. Os três biovidros obtidos, cuja sua composição final em porcentagem em mols de óxidos estão dispostas na **Tabela 4.1**, possui aparência vítrea com pequenas ilhas opacas ao longo de sua estrutura, sendo estas ilhas atribuídas a um pequeno ordenamento na estrutura e ao tamanho de eventuais partículas de cristais que compõe o material ⁽¹⁹⁾.

Tabela 4.1: Porcentagem em mols dos óxidos.

COMPOSIÇÃO	PORCENTAGEM EM MOLS (%)		
	A ₁	A ₂	A ₃
CaO	8,84	13,37	13,00
P ₂ O ₅	4,42	4,45	3,60
Na ₂ O	34,50	31,38	29,60
SiO ₂	52,21	50,82	54,00

4.2- Espectroscopia no Infravermelho (IV):

Os espectros de infravermelho, em KBr, para as três amostras de biovidro encontram-se na (**Figuras 4.1 a, b e c**). Uma banda larga na região de 1100 a 900 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento assimétrico da sílica pode ser observado para as três amostras. Um deformação angular da sílica pode ser observado em 800 cm⁻¹.

A presença de uma banda de estiramento O-H, que em primeira análise atribuiu-se a uma possível absorção de água, pois os primeiros espectros foram realizados em KBr, conhecido por ser um sal altamente higroscópico, foram

descartadas quando realizou-se os espectros de infravermelhos em nujol, (**Figura 4.2a, b e c**), pois havia a possibilidade de formação de hidroxiapatita ou de alguns compósitos que apresentassem o grupo hidroxila. Tanto nos espectros infravermelhos obtidos em KBr quanto nos espectros obtidos em nujol, para as três amostras de biovidro, percebe-se o surgimento de uma banda de forte intensidade em 3200 cm^{-1} que comprova a presença da hidroxila nas respectivas amostras.

As principais bandas observadas para as amostras encontram-se listadas na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2.:Atribuições das bandas, no infra-vermelho, das amostras A_1 , A_2 e A_3 ⁽⁹⁾.

BANDAS	ATRIBUIÇÕES
464-480 cm^{-1}	SiO_4
584-600 cm^{-1}	Estiramento O-P-O, SiO_4
1024-1032 cm^{-1}	PO_4^{3-}
1448-1472 cm^{-1}	P-O, P=O em apatitas
888 cm^{-1}	HPO_4^-
3436-3451 cm^{-1}	Estiramento O-H

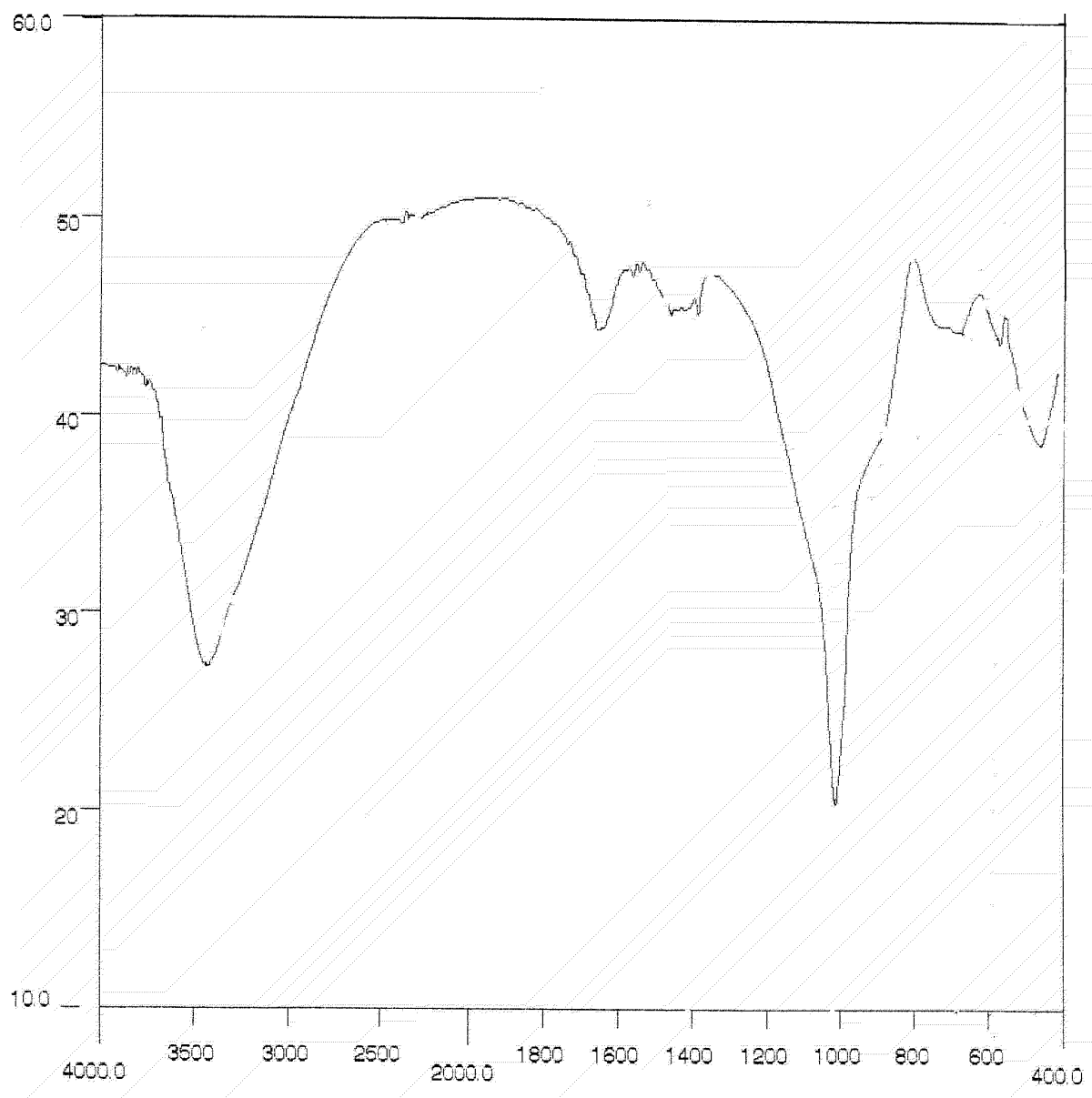
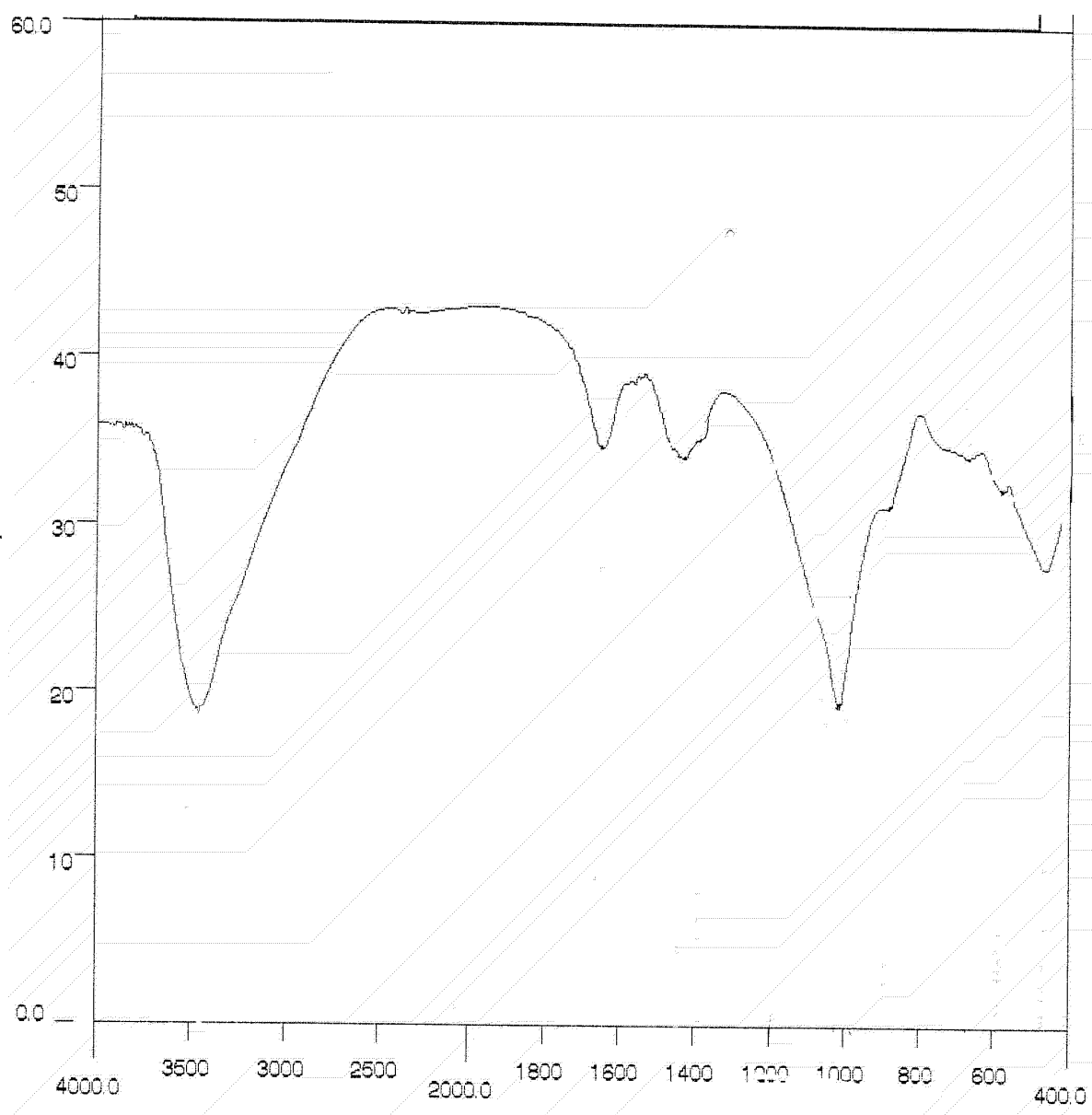


FIGURA 4.1.a :Infravermelho em KBr da amostra A1.



FIGRA 4.1.b : Espectro em KBr da amostra A2.

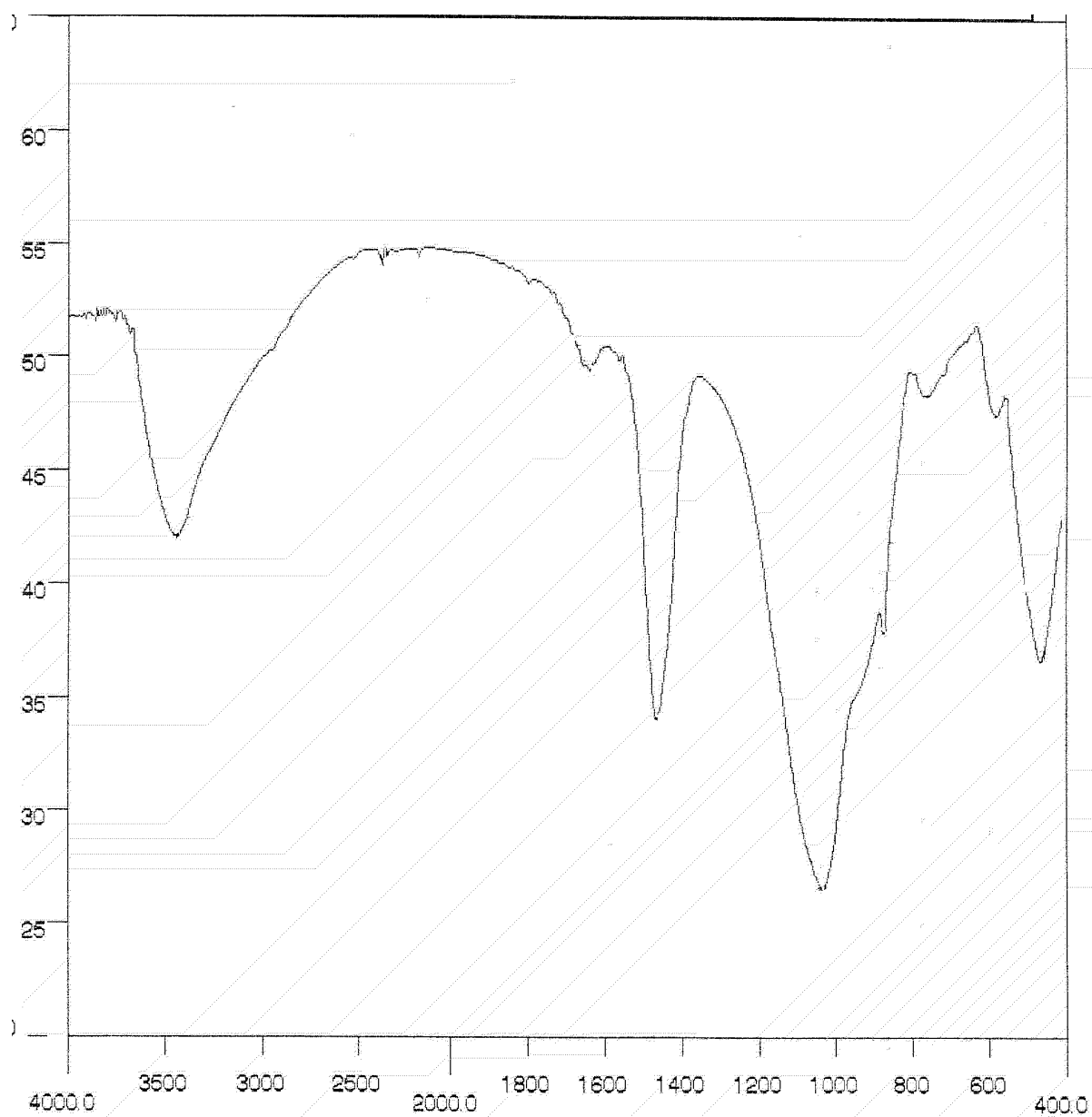


FIGURA 4.1.c : Espectro em KBr da amostra A3.

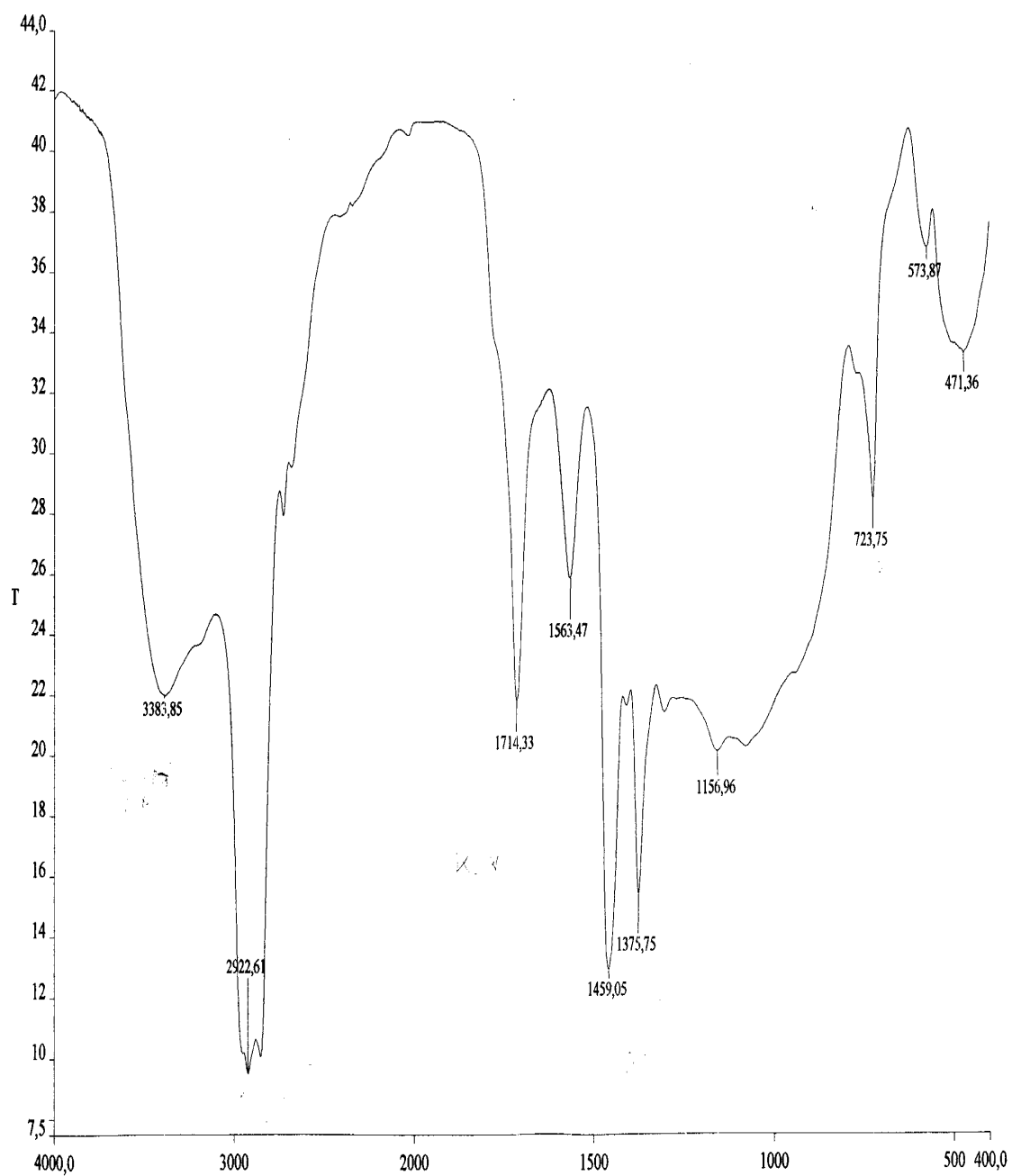


Figura 4.2 . a: Infravermelho em nujol da amostra A1.

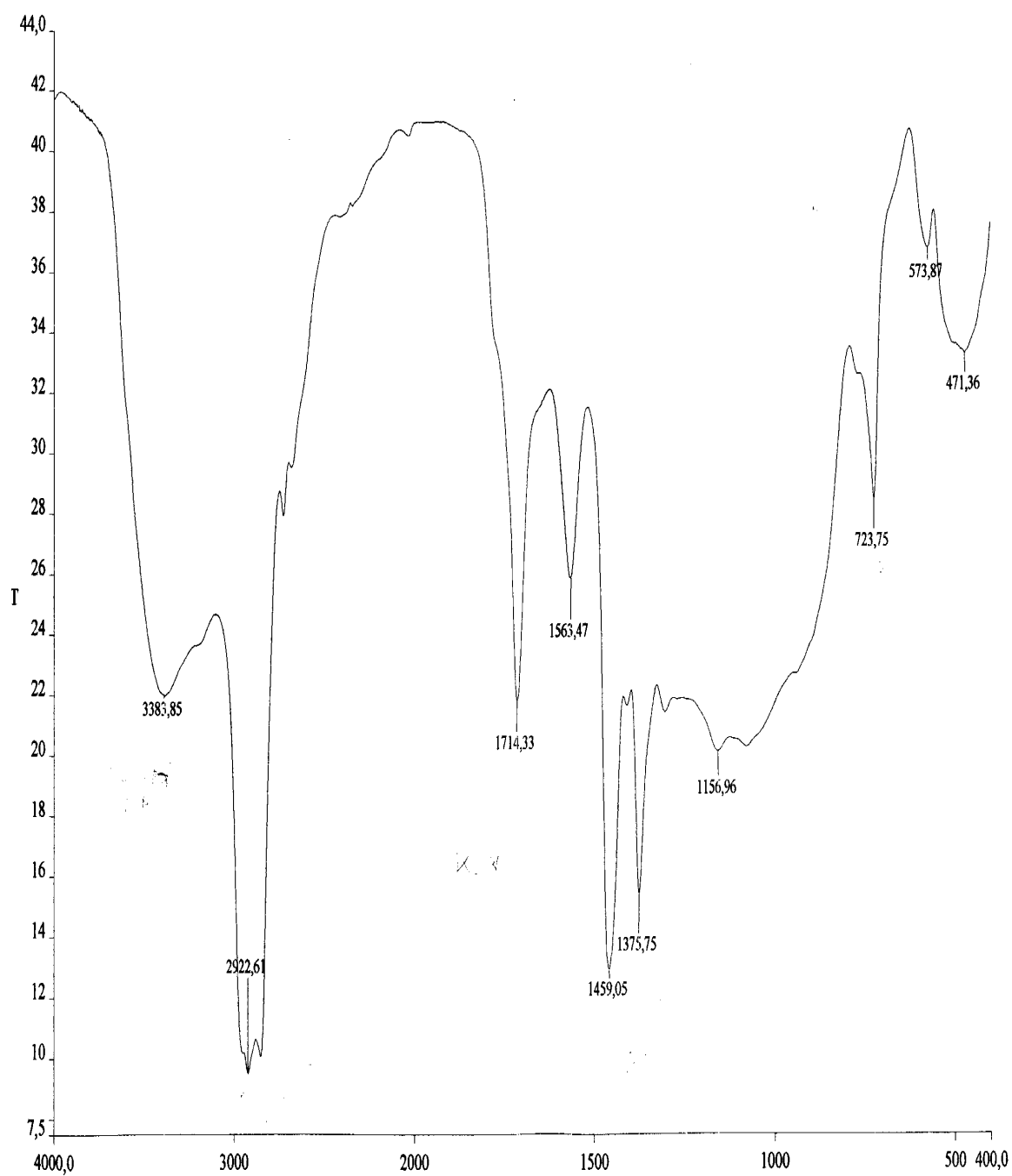


Figura 4.2 .b: Infravermelho em nujol da amostra A2

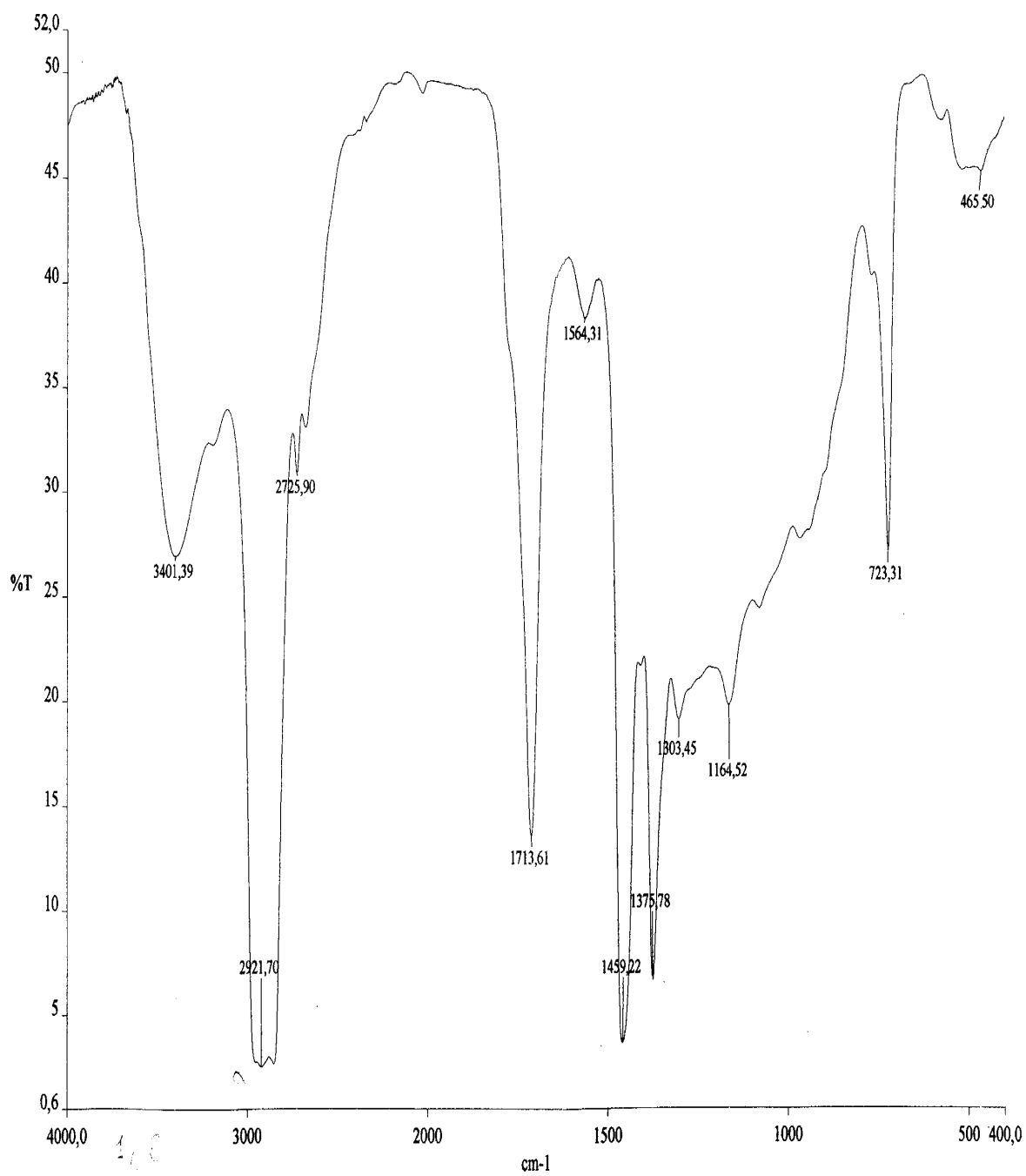


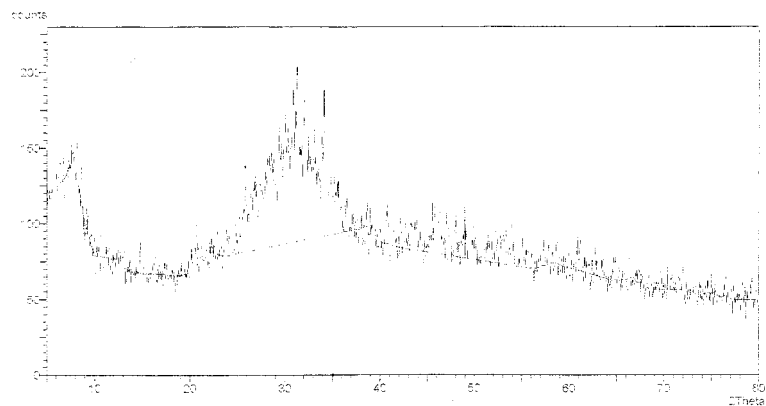
Figura 4.2 . c : Infravermelho em nujol da amostra A3 .

4.3- Difração de Raios-X (DRX):

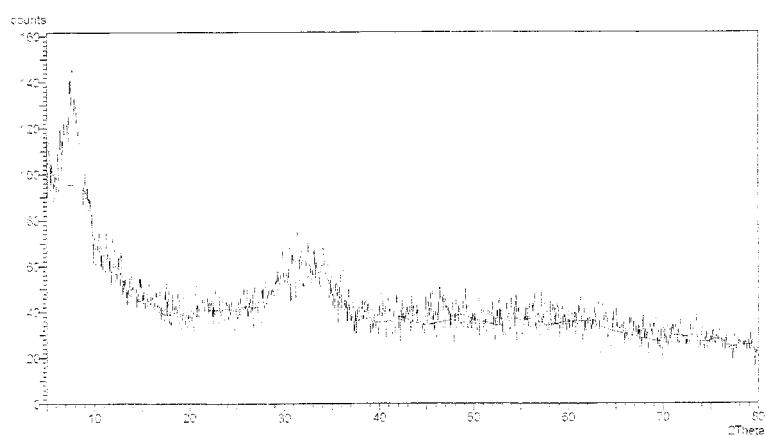
A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de determinar a composição mineralógica dos biovidros obtidos.

Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras A1, A2 e A3 são apresentados na (**Figura 4.3 a, b e c**). Importante salientar que as amostras obtidas de biovidros não foram submetidas a tratamentos térmicos.

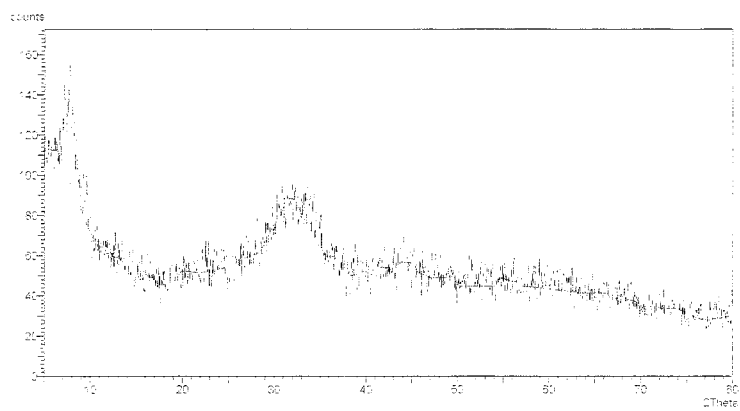
Para as amostras de biovidros apresentadas nas, **Figuras 4.3 b e 4.3 c**, que correspondem as amostras A2 (Ca/P 1,50) e A3 (Ca/P 1,8), não apresentaram uma formação efetiva de picos de difração, o que caracteriza materiais amorfos, ou seja, materiais que não apresentam uma estrutura organizada. No entanto, percebe-se uma tendência ao surgimento de picos de difração quando compara-se os difratogramas anteriores com o obtido para a amostra A1 (Ca/P 1,0) que está representado pela **Figura 4.3 a**, o qual apresenta picos de difração indicando um ordenamento na sua estrutura cristalina, mesmo sem ter sido submetido a tratamentos térmicos posteriores. As respectivas atribuições dos picos de difração da amostra A1, como 2θ , distâncias interplanares (**d**) e as relações de intensidade (**I / I₀**) encontram-se na **Tabela 4.3**.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3 a, b e c: Difractogramas das amostras A1, A2 e A3 respectivamente.

Na **Tabela 4.3** tem-se uma comparação entre os picos de difração da amostra A1, 2θ , d (\AA) e I / I_0 , que apresentou sinais de cristalização, com os principais picos atribuídos a hidroxiapatita e ao silicato de sódio hidratado, obtidos pelos padrões certificados JCPDS. Analisando a **Tabela 4.3** observa-se que mais de uma fase cristalina esta presente na estrutura do biovidro, sendo estas fases atribuídas a hidroxiapatita e ao silicato de sódio hidratado.

Tabela 4.3: Parâmetros de DRX da amostra A1 atribuídos através do JCPDS para a hidroxiapatita e silicato de sódio hidratado.

	2θ	d (\AA)	I / I_0
A 1	31,31078	2,85447	100,00
	32,03271	2,79176	74,45
	34,4590	2,62265	95,83
Hidroxiapatita	31,77285	2,81400	100
	32,18380	2,72300	55
	32,19570	2,72000	60
Silicato de sódio Hidratado	32,00637	2,79400	100
	34,04783	2,56100	100
	35,00809	2,63100	70

4.4- Análise térmica

Os termogramas para os biovidros pulverizados, (na forma de pó), encontram-se apresentados na (**Figura 4.4 a, b e c**). As curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) para as três amostras apresentaram picos endotérmicos próximo a região de $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ que são atribuídos a temperatura de transição vítrea. Picos exotérmicos, atribuído a temperatura de cristalização, são observados para as três amostras. Nota-se, a tendência de formação de mais de um pico

exotérmico, o que sugere a formação de mais de uma estrutura cristalina como observado anteriormente por DRX, para a amostra A1.

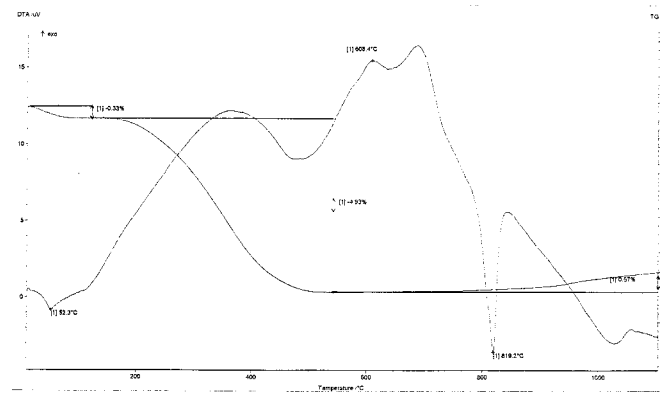
Estes picos de cristalizações, bem como, um segundo pico endotérmico, atribuídos as temperaturas de fusões, são mais definidos para a amostra A1, o que pode ser atribuído a presença de uma maior quantidade de material fundente (Na_2CO_3) o que torna o banho mais homogêneo definindo melhor as temperaturas de transições. Para as amostras A2 e A3, além da presença dos dois picos de cristalização observa-se um alargamento do pico de fusão o que é característico das fusões de mais de uma fase, ou seja, ocorre coalecência de mais de um pico de fusão correspondente a cada fase cristalina presente nas amostras.

As atribuições do primeiro pico endotérmico (transição vítrea T_g), dos picos exotérmicos (temperaturas de cristalizações T_c) e dos demais picos endotérmicos (temperaturas de fusões T_f) encontram-se detalhadas na **Tabela 4.4**.

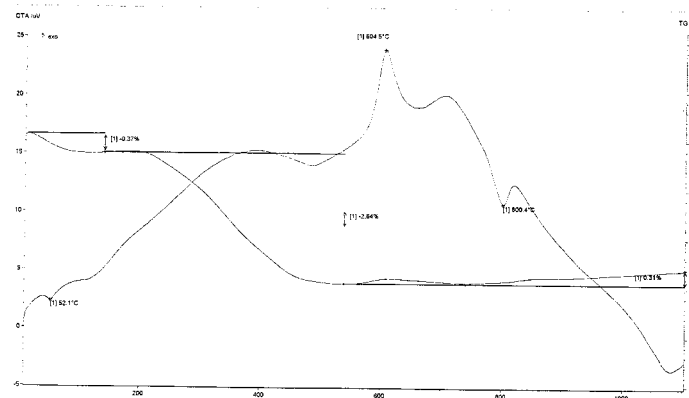
A Análise Termogravimétrica (TG) mostrou perda de massa por volta de 121°C o que pode ser atribuída a perda de água. Houve um ganho de massa em todas as amostras, sendo isto proveniente de processos oxidativos, já que a análise não foi feita em atmosfera inerte.

Tabela 4.4: Atribuições das Temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_f).

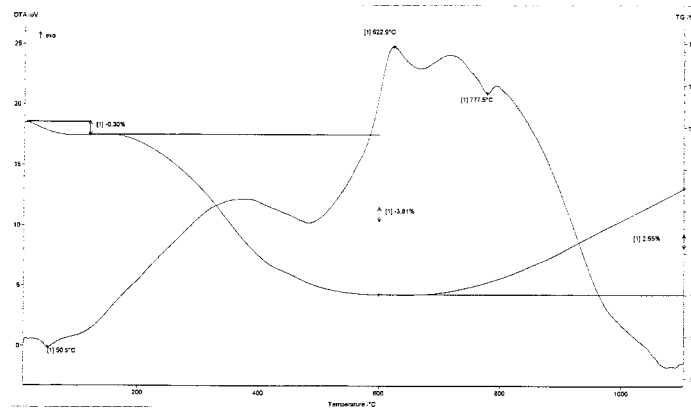
Amostras	T_g °C	TC_1 °C	TC_2 °C	Tf_1 °C	Tf_2 °C
A ₁	430,0	608,4	682,0	819,2	1034,8
A ₂	439,0	604,5	704,2	800,4	1158,0
A ₃	443,5	622,9	717,4	777,5	1023,0



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4 a, b e c: Análises térmicas diferenciais das amostras A1,A2 eA3 respectivamente.

4.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível avaliar a morfologia dos biovidros. As micrografias para as três amostras de biovidros, encontram-se apresentadas na, (**Figura 4.5 a, b, c**).

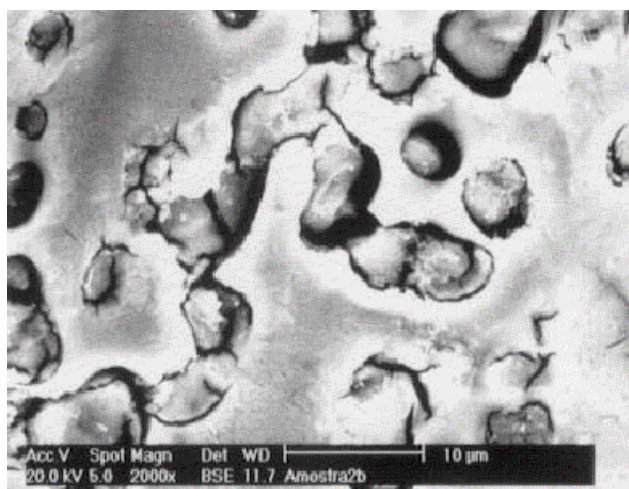


Figura 4.5 a: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A1.

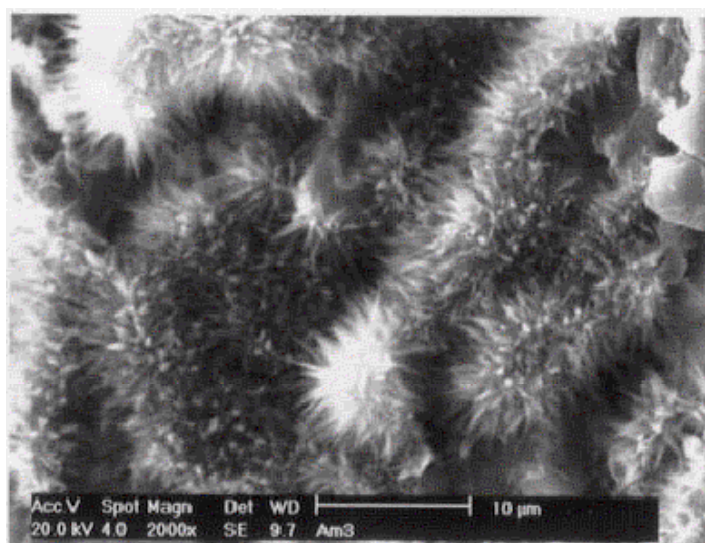


Figura 4.5 b: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A2.

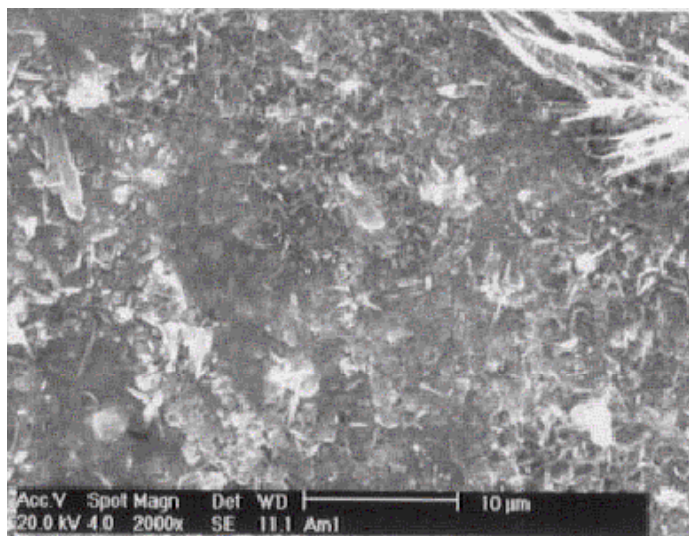


Figura 4.5 c: Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra A3.

Para as três amostras percebe-se que não ocorre uma homogeneidade da matriz vítrea, o que comprova os resultados obtidos por DRX e DTA, onde tem-se a formação de mais de uma fase nas amostras. Sendo que estas fases tornam-se mais definidas para a amostra A1.

5. CONCLUSÃO

Biovidros com concentrações de óxido de sódio e razões cálcio/fósforo variáveis foram preparados pelo método de fusão clássica.

Através da análise de Difração de Raios-X (DRX) observa-se a tendência de formações de mais de uma fase, caracterizando a formação de uma estrutura cristalina para as amostras de biovidro, ou seja, um material que apresenta uma estrutura de vidro com sinais de cristalizações que se assemelham as fases da hidroxiapatita e do silicato de sódio hidratado. Estes resultados são confirmados através da Análise Térmica Diferencial (DTA), que apresentam mais de um pico de cristalização e o alargamento do pico de fusão, o que caracteriza a formação de mais de uma estrutura cristalina.

Com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) observa-se morfologicamente os resultados obtidos por DRX e DTA, pois torna-se possível visualizar a formação de mais de uma fase na estrutura dos biovidros.

Pode-se, então confirmar, através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho, a presença de grupamentos fosfato e de hidroxila nas amostras estudadas sendo um forte indicativo da formação de hidroxiapatita material biocompatível.

Para dar continuidade a este trabalho, os biovidros serão convertidos em biocerâmicas através de tratamentos térmicos adequados e devidamente caracterizados como no caso dos biovidros.

REFERÊNCIAS:

- 1- PARK, J. ed, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, New York, 1984.
- 2- WILLIAM, D., F., ed., Definitions in Biomaterials , New York, 1987.
- 3- SILVER, F., DOILLON , C. Biocompatibility, interations and implantable materials. v.1, New York , VCR, 1989.
- 4- FELÍCIO,FERNANDESG. AND LARANJEIRA M.C.M .Calcium phosphate biomaterials from marine algae hydrothermal syntntesis e caracterization.Quim.Nov.2000 vol.23,pg441-446
- 5-HENCH, L . L., Bioceramics :From concept to clinic J. Am. Ceram. Soc., v. 74, p. 1487-510, 1991.
- 6- FRAYSSINET ,P et al Osseointegration of macroporous calcium phosphate ceramics having a different chemical composition .Biomaterials, v. 5, p.157-169, 1984.
- 7- KLEIN ,C.P.A.T..; DRIESSEM,A.A.; GROOT,K.Relationship between the degradationbehaior of calcium phosphate ceramics and their physical characteristics and ultrastrutural geometry.Biomaterials ,v.5,p157-169 ,1984.
- 8- EVANS ,E.J.Toxity of hydroxiapatite in vitro :The effect of particle size .Biomaterials . v. 12, p. 574-576, 1991.
- 9- OHGUSHI,H .et al ,Marrow cell osteogenesis in porus hydroxyapatita and tricálcium phosphate :A comparative histomorphometric study of ectopic bone formation.Journal of Biomedical Materials Reserch .v24,p.1563-1570,1990.
- 10- LEVITT et al ,Forming methods for apatita prosthesis. J. Biomed Res. v. 3, p. 683-85, 1969.
- 11 -SMITH,J.W.Molecular pattern in native collagen. Nature, v219, p. 157-163, 1968.
- 12- OSAKA,A .et al Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid ,J.Mater .Sci. p 2027-2035,1976.

- 13- VIDEAU , J .J . ; DUPUIS ,V.Phosphates and biomaterials .Eur.J .State. Inorg. Chem..v28, n.1, p. 303-343,1991.
- 14- AOKI, H .Science and medical applications of hidroxiapatite ,Japanese Asociacion of Apatite Science ,Tokyo ,1991.
- 15- HENCH, L. L., ORÉFICE, L. R., BRENNAN, In vitro of Polymer Matrices Reinforcedwith a Bioactive Glass Phase. J. Braz. Chem. So. V. 11, n.1, p. 78-85, 2000.
- 16- UNYI,A.JUHÁSZ,TASNÁDI J., LENDV .J.Changes of the mechanical properties during the crytallization of bio-active glass-ceramics, Journal of Materials Science
v. 35, p. 3059-3068, 2000.
- 17- NAKAMOTO ,KAZUO .WILLY E SONS ,JOHN.Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Fourth edition. p. 474, 1986.
- 18- MONROE et al New calcium phosphate ceramic material for bone and tooth implantes. J. Dent. Res. v. 50, p. 860-62, 1971..
- 19-BARBIERI,L. ; CORRADI ,A.B. ;LEONELLI ,C. ;LILIGARDI, C. ;MANFREDINI,T; PELLACNI,CG.; Mater .Res .Bull. , v.32,p637,1997.
- 20- GROOT, K. Medical applications of Calcium phosphate bioceramics .Biomaterials Reserch Group, School of Medicine, Leiden University,The Netherlands. 1991.

